

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05174818 A

(43) Date of publication of application: 13.07.93

(51) Int. Cl

H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/48  
H01M 10/40

(21) Application number: 03335326

(22) Date of filing: 18.12.91

(71) Applicant: SEIKO ELECTRONIC  
COMPONENTS LTD

(72) Inventor: TAWARA KENSUKE  
ISHIKAWA HIDEKI

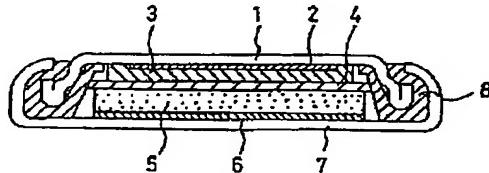
(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS  
ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND  
NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL  
THEREOF

discharge capacity becomes large and polarization  
becomes small for improving formation efficiency and  
activator utilization efficiency.

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve formation efficiency and activator  
utilization efficiency of negative electrode active  
material by using composite oxide of lithium and boron  
shown by a specific composition formula or boron oxide.

CONSTITUTION: A counter electrode case 1 serves also  
as a counter electrode terminal and is made by drawing  
stainless steel plate nickel-plated on the outer face  
one side. A counter electrode collector 2 is made of  
stainless steel net and is spot-welded to the case 1. A  
counter electrode 3, which is made by punching aluminum  
plate of a predetermined thickness in a predetermined  
diameter, is fixed to the collector 2 and lithium foil  
of a predetermined thickness punched in a predetermined  
diameter is brought in pressure contact thereon. A  
working electrode 7 also serves as a working electrode  
terminal and a working electrode 5 comprises a specific  
active material. A composite oxide of lithium and boron  
shown by a composition formula  $Li_xB_yO_3$  or boron oxide  
is used as negative electrode active material. When  
conditions  $x > 0$  and  $y > 0$  are applicable, charge and



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174818

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 M 4/58  
4/02  
4/04  
4/48  
10/40

識別記号 庁内整理番号  
D  
A  
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全7頁)

(21)出願番号 特願平3-335326

(22)出願日 平成3年(1991)12月18日

(71)出願人 000108007

セイコー電子部品株式会社

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号

(72)発明者 田原 謙介

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号

セイコー電子部品株式会社内

(72)発明者 石川 英樹

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号

セイコー電子部品株式会社内

(74)代理人 弁理士 林 敬之助

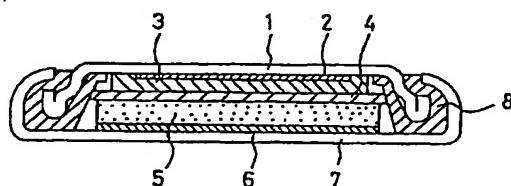
(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその負極活物質の製造方法

(57)【要約】

【目的】 高電圧、高エネルギー密度で充放電特性が優れ、且つサイクル寿命の長い新規な非水電解質二次電池及びその負極活物質の製造方法。

【構成】 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池において、負極活物質として、組成式 $L_i x B_y O_3$ （但し、 $x \geq 0, y > 0$ ）で示されるリチウムとホウ素の複合酸化物もしくはホウ素の酸化物を用いる。

【効果】 負極活物質の電位が低く卑であり、金属リチウムに対して0~1Vの卑な電位領域に於ける充放電容量が大きく、かつ充放電時の分極（内部抵抗）が小さいため、高電圧高エネルギー密度で且つ大電流充放電特性に優れると共に、過充電過放電による劣化が小さく、サイクル寿命の長い二次電池が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池において、負極活物質として、組成式 $L_i x B_y O_3$ （但し、 $x \geq 0$ 、 $y > 0$ ）で示されるリチウムとホウ素の複合酸化物もしくはホウ素の酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 リチウムとホウ素の各々の単体又はその化合物を混合し、空気中又は酸素を有する雰囲気中で加熱してリチウムとホウ素の複合酸化物を得ることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項3】 電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で、ホウ素の酸化物とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依りホウ素の酸化物にリチウムイオンを吸収させてリチウムとホウ素の複合酸化物を得ることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムを吸収放出可能な物質を負極活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いる非水電解質二次電池に関するものであり、特に、高電圧、高エネルギー密度で且つ充放電特性が優れ、サイクル寿命の長い新規な二次電池を提供する新規な負極活物質に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 負極活物質としてリチウムを用いる非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度で、かつ自己放電が小さく長期信頼性に優れる等々の利点により、一次電池としてはメモリーバックアップ用、カメラ用等の電源として既に広く用いられている。

【0003】 しかしながら、近年携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、電源としての電池に対し大電流出力を要求する機器が多種多様に出現し、経済性と機器の小型軽量化の観点から、再充放電可能で、かつ高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。このため、高エネルギー密度を有する前記非水電解質電池の二次電池化を進める研究開発が活発に行われ、一部実用化されているが、エネルギー密度、充放電サイクル寿命、信頼性等々まだまだ不十分である。

【0004】 従来、この種の二次電池の正極を構成する正極活物質としては、充放電反応の形態に依り下記の3種のタイプのものが見い出されている。第1のタイプは、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_3$ 等の金属カルコゲン化物や、 $MnO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $LixCoO_2$ 、 $LixNiO_2$ 、 $LixMn_2O_4$ 等の金属酸化物等々のように、結晶の層間や格子位置又は格子間隙間にリチウムイオン（カチオン）のみがインタークレーシ

ョン、デインターカレーション反応等に依り出入りするタイプ。第2のタイプは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン等の導電性高分子のような、主としてアニオンのみが安定にドープ、脱ドープ反応に依り出入りするタイプ。第3のタイプは、グラファイト層間化合物やポリアセレン等の導電性高分子等々のような、リチウムカチオンとアニオンが共に出入り可能なタイプ（インタークレーション、デインターカレーション又はドープ、脱ドープ等）である。

10 【0005】 一方、この種の電池の負極を構成する負極活物質としては、金属リチウムを単独で用いた場合が電極電位が最も卑であるため、上記のような正極活物質を用いた正極と組み合わせた電池としての出力電圧が最も高く、エネルギー密度も高く好ましいが、充放電に伴い負極上にデンドライトや不働体化合物が生成し、充放電による劣化が大きく、サイクル寿命が短いという問題があった。この問題を解決するため、負極活物質として

(1) リチウムと $Al$ 、 $Zn$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ 、 $Bi$ 、 $Cd$ 等の他金属との合金、(2)  $WO_2$ 、 $MoO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiS_2$ 等の無機化合物やグラファイト、有機物を焼成して得られる炭素質材料等々の結晶構造中にリチウムイオンを吸収させた層間化合物あるいは挿入化合物、(3) リチウムイオンをドープしたポリアセレンやポリアセチレン等の導電性高分子等々のリチウムイオンを吸収放出可能な物質を用いることが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、一般に、負極活物質として上記のような金属リチウム以外のリチウムイオンを吸収放出可能な物質を用いた負極と、前記のような正極活物質を用いた正極とを組合せて電池を構成した場合には、これらの物質の電極電位が金属リチウムの電極電位より貴であるため、電池の作動電圧が負極活物質として金属リチウムを単独で用いた場合よりも低下するという欠点がある。例えば、リチウムと $Al$ 、 $Zn$ 、 $Pb$ 、 $Sn$ 、 $Bi$ 、 $Cd$ 等の合金を用いる場合には $0.2\sim0.8V$ 、炭素-リチウム層間化合物では $0\sim1V$ 、 $MoO_2$ や $WO_2$ 等のリチウムイオン挿入化合物では $0.5\sim1.5V$ 作動電圧が低下する。

40 【0007】 また、リチウム以外の元素も負極構成要素となるため、体積当り及び重量当りの容量及びエネルギー密度が著しく低下する。更に、上記の(1)のリチウムと他金属との合金を用いた場合には、充放電時のリチウムの利用効率が低く、且つ充放電の繰り返しにより電極にクラックが発生し割れを生じる等のためサイクル寿命が短いという問題があり、(2)のリチウム層間化合物又は挿入化合物の場合には、過充放電により結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化があり、又電極電位が高い（貴な）ものが多い為、これを用いた電池の出力電圧が低いという欠点があり、(3)の導電性高分子の場合には、充放電容量、特に体積当りの充放電容量が小

さいという問題がある。

【0008】このため、高電圧、高エネルギー密度で、且つ充放電特性が優れ、サイクル寿命の長い二次電池を得るためにには、リチウムに対する電極電位が低く（卑な）、充放電時のリチウムイオンの吸蔵放出に依る結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化が無く、かつ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち有効充電容量のより大きい負極活物質が必要である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記のような課題を解決するため、この種の電池の負極活物質として、組成式  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_3$ （但し、 $x \geq 0$ 、 $y > 0$ ）で示されるリチウムとホウ素の複合酸化物もしくはホウ素の酸化物から成る新規なリチウムイオン吸蔵放出可能物質を用いることを提起するものである。リチウム量  $x$  とホウ素量  $y$  は  $x \geq 0$ 、 $y > 0$  であれば良いが、特に  $4 \geq x \geq 0$  且つ  $3 \geq y \geq 1$  に於て電極電位が低く（卑）、充放電特性が優れているので特に好ましい。

【0010】本発明電池の負極活物質として用いられるリチウムとホウ素の複合酸化物の好ましい製造方法としては、下記の2種類の方法があげられるが、これらに限定されない。第1の方法は、リチウムとホウ素の各々の単体又はその化合物を所定のモル比で混合し、空气中または酸素を有する雰囲気中で加熱して合成する方法である。出発原料となるリチウムとホウ素のそれぞれの化合物としては、各々の酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩、硝酸塩等の塩あるいは有機化合物等々の空気中又は酸素を有する雰囲気中で加熱して酸化物を生成する化合物であれば良い。リチウムとホウ素の各々の化合物として各々の酸化物、水酸化物又はその他の酸素を有する化合物を用いる場合には、不活性雰囲気中或は真空中で加熱合成することも可能である。これらの出発原料の中で、リチウムの化合物としては酸化リチウム  $\text{Li}_2\text{O}$ 、水酸化リチウム  $\text{LiOH}$ 、炭酸リチウム  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、硝酸リチウム  $\text{LiNO}_3$  等々、ホウ素の化合物としては  $\text{B}_2\text{O}_3$  や  $(\text{BO})_z$  等の酸化ホウ素やオルトホウ酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、メタホウ酸  $\text{HBO}_2$ 、テトラホウ酸  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、次にホウ酸  $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$  等のホウ酸等々が、加熱により容易に分解し酸化物を生成し易く且つ固溶し易いので特に好ましい。また、これらの出発原料を水やアルコール、グリセリン等の溶媒に溶解もしくは分散し、溶液中で均一に混合又は反応させた後、乾燥し、次の加熱処理を行うことも出来る。この方法に依れば、より均一な生成物が得られる利点がある。加熱温度は、出発原料と加熱雰囲気に依っても異なるが、通常  $300^\circ\text{C}$  以上で合成が可能であり、好ましくは  $600^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $700 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度がよい。このようなリチウムの化合物とホウ素の化合物との混合物の加熱処理に依って得られるリチウムとホウ素の複合酸化物の例を上げると  $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、

10

$\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiBO}_3$  等の各種のホウ酸塩及びそれらの縮合物等や、また、これらの化学量論組成のものに対しリチウムが過剰又は不足した非化学量論組成のもの等々が上げられる。また、出発原料にホウ素の化合物として前記のような各種のホウ酸を用いた場合や、リチウム化合物として水酸化リチウム等を用いた場合には、加熱処理により水素が完全には脱離せず、熱処理後の生成物中に一部残り、リチウムと水素が共存することも可能であり、本発明に含まれる。更に、

15

リチウム化合物と同時に、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等の他のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属又はその他の金属の化合物等をも加えてホウ素化合物と混合し加熱処理することにより、これらのリチウム以外の金属イオンをリチウムイオンと共に存させることもでき、これらの場合も本発明に含まれる。

20

【0011】このようにして得られたリチウムとホウ素の複合酸化物  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_3$  は、これをそのままもしくは必要により粉碎整粒や造粒等の加工を施した後に負極活物質として用いることが出来るし、また、下記の第2の方法と同様に、この複合酸化物とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依りこの複合酸化物に更にリチウムイオンを吸蔵させるか、又は逆にこの複合酸化物からリチウムイオンを放出させることにより、リチウム量  $x$  を増加又は減少させたものを負極活物質として用いても良い。

25

【0012】第2の方法は、 $\text{B}_2\text{O}_3$  や  $(\text{BO})_z$  等のホウ素の酸化物とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依りホウ素の酸化物にリチウムイオンを吸蔵させてリチウムとホウ素の複合酸化物を得る方法である。リチウムを含有する物質としては、例えば、従来の技術で上げた正極活物質又は負極活物質等に用いられるようなりチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を用いることが出来る。

30

【0013】このホウ素の酸化物への電気化学的反応に依るリチウムイオンの吸蔵は、電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で行うことが出来、具体的には次のようにして行うことが出来る。

40

即ち、(1) 該ホウ素の酸化物又は該ホウ素の酸化物と導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形したものを一方の電極（作用極）とし、金属リチウム又はリチウムを含有する物質をもう一方の電極（対極）としてリチウムイオン導電性の非水電解質に接して両電極を対向させて電解セルを構成し、作用極がカソード反応をする方向に適当な電流で通電し電気化学的にリチウムイオンをホウ素の酸化物に吸蔵させる。得られた該作用極をそのまま負極として又は負極を構成する負極活物質として用いて非水電解質二次電池を構成する。

50

(2) 該ホウ素の酸化物又は該ホウ素の酸化物と導電剤

及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形し、これにリチウムもしくはリチウムの合金等を圧着して、もしくは接触させて積層電極としたものを負極として非水電解質二次電池に組み込む。電池内でこの積層電極が電解質に触れることにより自己放電し電気化学的にリチウムがホウ素の酸化物に吸蔵される方法。

(3) 該ホウ素の酸化物を負極活物質とし、リチウムを含有しリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池を構成する。電池として使用時に充電を行うことにより正極から放出されたリチウムイオンが該ホウ素の酸化物に吸蔵される方法。

【0014】このようにして得られるリチウムとホウ素の複合酸化物もしくはホウ素の酸化物である  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_3$  を負極活物質として用いる。一方、正極活物質としては、前述のように  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NbSe}_3$  等の金属カルコゲン化物や、 $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  等の金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレンポリアセング等の導電性高分子、及びグラファイト層間化合物等々のリチウムイオン又はアニオンを吸蔵放出可能な各種の物質を用いることが出来る。特に、本発明のリチウムとホウ素の複合酸化物を負極活物質とする負極は、金属リチウムに対する電極電位が低く

(卑) 且つ1V以下の卑な領域の充放電容量が著しく大きいという利点を有している為、前述の金属酸化物や金属カルコゲン化物等々のような金属リチウムに対する電極電位が2V以上、より好ましくは  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  や  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  等々のような3Vもしくは4V以上の高電位を有する(貴な)活物質を用いた正極と組み合わせることにより高電圧高エネルギー密度でかつ充放電特性の優れた二次電池が得られるので、特に好ましい。

【0015】また、電解質としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォーメイト、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルフルムアミド等の有機溶媒の単独又は混合溶媒に支持電解質として  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等のリチウムイオン解離性塩を溶解した有機電解液、ポリエチレンオキシドやポリフオスファゼン架橋体等の高分子に前記リチウム塩を固溶させた高分子固体電解質あるいは  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$  等の無機固体電解質等々のリチウムイオン導電性の非水電解質であれば良い。

【0016】

【作用】本発明のリチウムとホウ素の複合酸化物もしくはホウ素の酸化物を負極活物質とする負極は、非水電解質中に於て金属リチウムに対し少なくとも0~3Vの電極電位の範囲で安定に繰り返しリチウムイオンを吸蔵放

出することが出来、このような電極反応により繰り返し充放電可能な二次電池の負極として用いることが出来る。特にリチウム基準極(金属リチウム)に対し0~1Vの卑な電位領域において、安定にリチウムイオンを吸蔵放出し繰り返し充放電できる高容量の充放電領域を有する。また、従来この種の電池の負極活物質として用いられてきたグラファイト等の炭素質材料に比べ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち有効充放電容量が著しく大きく、かつ充放電の分極が小さいため、大電流での充放電が可能であり、更に過充電過放電による不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命の長い二次電池を得ることが出来る。

【0017】このように優れた充放電特性が得られる理由は必ずしも明らかではないが、次のように推定される。即ち、本発明による新規な負極活物質であるリチウムとホウ素の複合酸化物は、共有結合性の強いホウ素原子と酸素原子がホウ素原子を中心に酸素原子が三配位もしくは四配位した三角形もしくは四面体が連なって骨格構造をなす鎖状構造又は平面層構造又は3次元網目構造を形成しており、この構造中でのリチウムイオンの移動度が高く、且つ、リチウムイオンを吸蔵できるサイトが非常に多いためリチウムイオンの吸蔵放出が容易である為と推定される。

【0018】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0019】

【実施例】

(実施例1) 図1は、本発明に依る非水電解質二次電池の負極活物質の性能評価に用いたテストセルの一例を示すコイン型電池の断面図である。図において、1は対極端子を兼ねる対極ケースであり、外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の板を絞り加工したものである。2はステンレス鋼製のネットから成る対極集電体であり対極ケース1にスポット溶接されている。対極3は、所定厚みのアルミニウム板を直径15mmに打ち抜き、対極集電体2に固定し、その上に所定厚みのリチウムfoilを直径14mmに打ち抜いたものを圧着したものである。7は外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の作用極ケースであり、作用極端子を兼ねている。5は後述

の本発明に依る活物質又は従来法に依る比較活物質を用いて構成された作用極であり、ステンレス鋼製のネットからなる作用極集電体6と一緒に加圧成形されている。4はポリプロピレンの多孔質フィルムからなるセバレータであり、電解液が含浸されている。8はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、対極ケース1と作用極ケース7の間に介在し、対極と作用極との間の電気的絶縁性を保つと同時に、作用極ケース開口縁が内側に折り曲げられカシメされることに依って、電池内容物を密封、封止している。電解質はプロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの体積比1:1混合溶媒に過

塩素酸リチウムLiClO<sub>4</sub>を1モル／1溶解したものを用いた。電池の大きさは、外径20mm、厚さ1.6mmであった。

【0020】作用極5は次のようにして作製した。水酸化リチウムLiOH・H<sub>2</sub>Oと三酸化二ホウ素B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とをLi:B=1:1のモル比で乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を大気中850°Cの温度で24時間加熱処理し、冷却後、粒径53μm以下に粉碎整粒した。このようにして得られた生成物を本発明に依る活物質aとし、これに導電剤としてグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂等を重量比30:65:5の割合で混合して作用極合剤とし、次にこの作用極合剤をステンレス鋼製のネットからなる作用極集電対6と共に2ton/cm<sup>2</sup>で直径15mm厚さ0.5mmのペレットに加圧成形した後、200°Cで10時間減圧加熱乾燥したものを作用極とした。

【0021】また、比較のため、上記の本発明に依る活物質aの代わりに、上記の導電剤に用いたと同じグラファイトを活物質（活物質cと略記）として用いた他は、上記の本発明の作用極の場合と同様にして、同様な電極（比較用作用極）を作成した。このようにして作製された電池は、室温で1週間放置エージングされた後、後述の充放電試験が行われた。このエージングによって、対極のリチウマーアルミニウム積層電極は電池内で非水電解液に触れることにより十分合金化が進行し、リチウムフォイルは実質的に全てLi-A1合金となるため、電池電圧は、対極として金属リチウムを単独で用いた場合に比べて約0.4V低下した値となって安定した。

【0022】このようにして作製した電池を、以下、それぞれの使用した作用極の活物質a, cに対応し、電池A, Cと略記する。これらの電池A及びCを0.4mAの定電流で、充電（電解質中から作用極にリチウムイオンが吸収される電池反応をする電流方向）の終止電圧-0.4V、放電（作用極から電解質中へリチウムイオンが放出される電池反応をする電流方向）の終止電圧2.5Vの条件で充放電サイクルを行ったときの3サイクル目の充電特性を図2に、放電特性を図3に示した。また、サイクル特性を図4に示した。尚、充放電サイクルは充電からスタートした。図2～4から明らかなように、本発明による電池Aは比較電池Cに比べ、充放電容量が著しく大きく、充放電の可逆領域が著しく拡大することが分かる。また、全充放電領域に渡って充電と放電の作動電圧の差が著しく小さくなっている、電池の分極（内部抵抗）が著しく小さく、大電流充放電が容易なことが分かる。更に、充放電の繰り返しによる放電容量の低下（サイクル劣化）が著しく小さい。これは、上述のように本発明に依る電池Aの作用極の活物質であるリチウムとホウ素の複合酸化物に於いては、ホウ素原子を中心に酸素原子が3個もしくは4個結合した三角形もしくは四面体が連なった骨格構造を有する鎖状構造又は平面

層構造又は3次元網目構造を形成しており、この構造中のリチウムイオンの移動度が高く、且つ、リチウムイオンを吸蔵できるサイトが非常に多いためリチウムイオンの吸蔵放出が容易である為と推定される。

【0023】（実施例2）実施例1の活物質aの代わりに、市販の試薬特級グレイドの三酸化二ホウ素B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を径53μm以下に粉碎整粒したものを作用極の活物質（活物質bと略記）として用いた。この活物質bと、導電剤として実施例1で用いたのと同じグラファイトを、

10 結着剤として実施例1で用いたのと同じ架橋型アクリル酸樹脂等を重量比10:85:5の割合で混合して作用極合剤とし、次にこの作用極合剤をステンレス鋼製のネットからなる作用極集電対6と共に2ton/cm<sup>2</sup>で直径15mm厚さ0.5mmのペレットに加圧成形した後、200°Cで10時間減圧加熱乾燥したものを作用極とした。このようにして作製した作用極を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして同様な電池Bを作製した。

【0024】このようにして得られた電池Bについても実施例1と同様な充放電サイクル試験を行った。この時の結果を実施例1と同様に、図2～4に併記して示した。図から明らかなように、本実施例の電池Bは、実施例1の本発明に依る電池Aと同様に優れた充放電特性を有することが判る。即ち、充電に依って対極のLi-A1合金から電解質中にリチウムイオンが放出され、このリチウムイオンが電解質中を移動して活物質bと電極反応し、活物質bに電気化学的にリチウムイオンが吸蔵されリチウムとホウ素の複合酸化物が生成する。次に放電に際しては、この複合酸化物からリチウムイオンが電解質中に放出され、電解質中を移動して対極のLi-A1合金中に吸蔵されることに依り安定に繰り返し充放電できる。ここで、活物質bは1回目の充電によりリチウムとホウ素の複合酸化物が生成した後は、その後の放電一充電のサイクルに於て、完全放電時以外にはリチウムを含有しリチウムとホウ素の複合酸化物を形成している。

【0025】また、本発明に依る電池A及びBの活物質a及びbは対極のLi-A1合金電極に対して-0.4～+0.6V（金属リチウムに対して約0～1Vに対応する）の卑な電位領域の充放電容量が著しく大きいことから、非水電解質二次電池の負極活物質として優れていることが判る。特に、リチウム化合物とホウ素化合物の混合物を加熱処理して合成された実施例1の活物質aは卑な電位領域での充放電容量がより大きく、かつより卑な電位を有しており、負極活物質として特に優れている。

【0026】尚、実施例においては、対極としてリチウマーアルミニウム合金の場合のみを示したが、本発明は実施例に限定されず、前述のように、TiS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>3</sub>等の金属カルコゲン化物、MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>,

$\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$  等の金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセン等の導電性高分子、グラファイト層間化合物等々のようなりチウムカチオン又はアニオンを吸蔵放出可能な物質を活物質とする正極を対極として、本発明に依る負極活物質を用いた負極と組合わせて用いることが出来ることは言うまでもない。

## 【0027】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、非水電解質二次電池の負極活物質として、リチウムとホウ素の複合酸化物もしくはホウ素の酸化物から成る新規な活物質を用いたものであり、該負極活物質はリチウム基準極（金属リチウム）に対し 0~1 V の卑な電位領域に於て、充放電により可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出出来る量即ち充放電容量が著しく大きく、かつ充放電の分極が小さいため、高電圧・高エネルギー密度で且つ大電流での充放電特性が優れた二次電池を得ることが出来る。また、過充電過放電による不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命の長い二

次電池を得ることが出来る等々優れた効果を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において実施した電池の構造の一例を示した説明図である。

【図2】本発明による電池と従来電池の3サイクル目の充電特性の比較を示した説明図である。

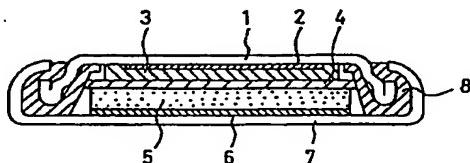
【図3】本発明による電池と従来電池の3サイクル目の放電特性の比較を示した説明図である。

【図4】本発明による電池と従来電池のサイクル特性の比較を示した説明図である。

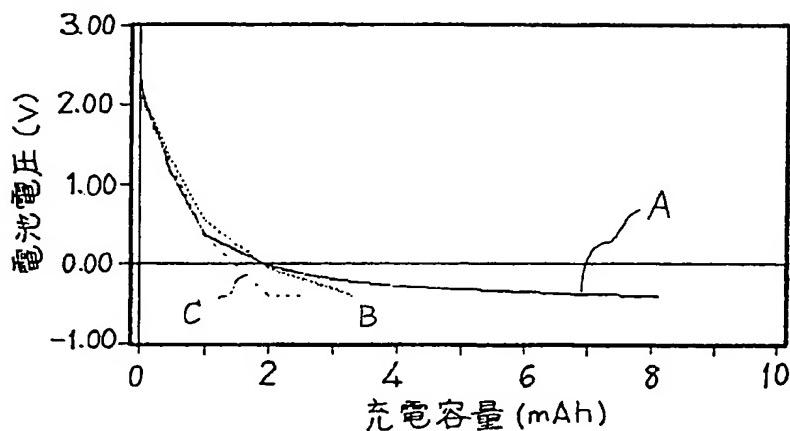
## 【符号の説明】

- 1 対極ケース
- 2 対極集電体
- 3 対極
- 4 セパレータ
- 5 作用極
- 6 作用極集電体
- 7 作用極ケース
- 8 ガスケット

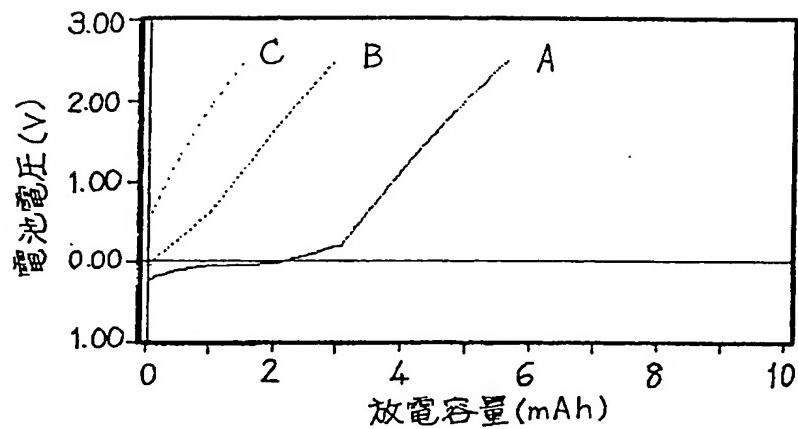
【図1】



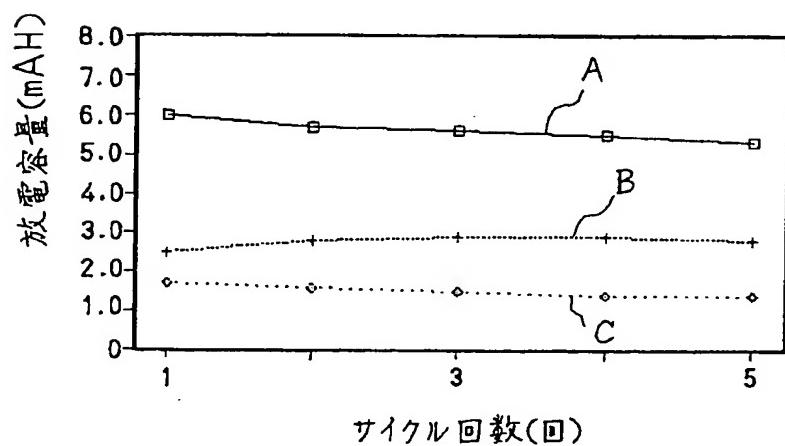
【図2】



[図3]



[図4]



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**